PCT/JP 2004/008435-

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

17. 6. 2004

RECEIVEL

12 AUG 2004

PCI

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 6月18日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-173100

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

出

[JP2003-173100]

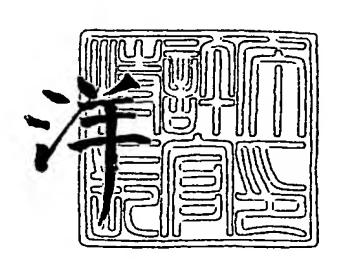
姓式会社事海:

株式会社東海理化電機製作所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(2) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 7月29日





【書類名】

特許願

【整理番号】

TKP-00452

【提出日】

平成15年 6月18日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G02F 1/15

G02F 1/17

G02B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県丹羽郡大口町豊田三丁目260番地 株式会社

東海理化電機製作所內

【氏名】

仲保 純一

【特許出願人】

【識別番号】

000003551

【氏名又は名称】

株式会社東海理化電機製作所

【代理人】

【識別番号】

100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】

中島淳

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】

加藤

和詳

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】

西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0015419

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 エレクトロクロミックミラー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、水素イオンが透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と、

少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性 光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と、

少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを 含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入 された電解液と、

を備えたエレクトロクロミックミラー。

【請求項2】 前記基板の前記導電部は、前記基板に形成された導電性を有する電極膜とされる、

ことを特徴とする請求項1記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項3】 前記透明基板の前記エレクトロクロミック膜の材料は、三酸化タングステン及び三酸化モリブデンのうち少なくとも一方を含んで構成される

ことを特徴とする請求項1記載又は請求項2記載のエレクトロクロミックミラー。

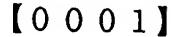
【請求項4】 前記透明基板の前記導電性光反射膜の材料は、白金族に属する金属、及び白金族に属する金属と銀との合金の中から選ばれる、

ことを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項記載のエレクトロクロミックミラー。

【請求項5】 前記電解液は、前記電解液と反応しないポリマーもしくは無機物を含有してゲル状とされる、

ことを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れか1項記載のエレクトロクロミックミラー。

【発明の詳細な説明】



【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等の車両に適用される室内もしくは室外用の後写鏡に関し、特に、電圧を印加することにより反射率を可変できるエレクトロクロミックミラーに関する。

[0002]

【従来の技術】

従来から、自動車等の車両に適用される後写鏡において、反射率を電気的に変化させることで、夜間の後続車のヘッドライトの眩しさを低減可能とした、所謂「エレクトロクロミックミラー」が知られている(例えば、特許文献1参照)。

[0003]

図2に示す如く、特許文献1に開示されているエレクトロクロミックミラー100では、ガラス基板102の裏面に、透明電極104,水酸化イリジウム(Ir(OH)3)106,五酸化タンタル(Ta2O5)108,三酸化タングステン(WO3)110,アルミニウム(A1)電極112の薄膜が、順次真空蒸着等の手段によって積層形成されると共に、このアルミニウム(A1)電極112側に、上記各薄膜を保護するガラス板114が封止剤(接着剤)116によって張り合わされた構成である。そして、電源装置118によって、透明電極104とアルミニウム(A1)電極112の間に電圧が印加されると、水酸化イリジウム(Ir(OH)3)106と三酸化タングステン(WO3)110の各薄膜が着色反応し、エレクトロクロミックミラー100の反射率が変化するものである(図2の矢印B参照)。

[0004]

しかしながら、このエレクトロクロミックミラー100においては、上述した 各薄膜の膜厚や膜質のバランスを保たないと、一旦着色したものが元に戻らなく なる場合がある。しかも、各膜厚のバラツキが性能に敏感に影響するため、難し い製造条件が課せられると共に、真空蒸着により多層膜を形成するため、高価に なるといった問題もある。

[0005]

一方、電気的に着色する溶液である、所謂「エレクトロクロミック溶液」の着色反応により、反射率を変化させる構成としたエレクトロクロミックミラーも知られている(例えば、特許文献2参照)。

[0006]

図3に示す如く、特許文献2に開示されているエレクトロクロミックミラー200では、2枚のガラス基板202,204が一定の間隔をもって平行に配されており、この2枚のガラス基板202,204の対向する各内面には、それぞれ透明電極膜206が形成されている。この各透明電極膜206の間におけるシール剤208によって密閉された空間(セル)の内部には、エレクトロクロミック溶液210が封入されている。さらに、ガラス基板204の裏面(図3では、下側の面)には、反射膜212と保護塗装膜214が形成されている。そして、電源装置216によって、各透明電極膜206間に電圧が印加されると、エレクトロクロミック溶液210が着色反応し、エレクトロクロミックミラー200の反射率が変化するものである。

[0007]

しかしながら、このエレクトロクロミックミラー200においては、2枚のガラス基板202,204をシール剤206を介して高い精度で平行に張り合わせないと、反射膜212による反射光(図3の矢印C参照)と、ガラス基板202の表面(図3では、上側の面)による反射光の像が一致せず、所謂二重像が発生し、極めて見にくいミラーとなる。特に、自動車用のミラーは、一般的に曲面鏡を使用しており、この場合には極めて製造が難しくコストが高くなるという欠点がある。

[0008]

【特許文献1】

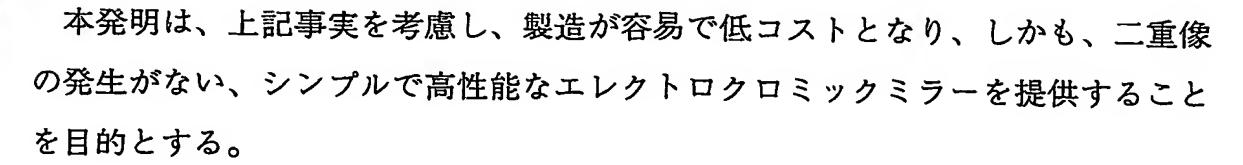
美公昭62-2587号公報

【特許文献2】

特許第2672083号公報

[0009]

【発明が解決しようとする課題】



[0010]

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項1記載の発明に係るエレクトロクロミックミラーは、裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、水素イオンが透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と、少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と、少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された電解液と、を備えたことを特徴としている。

[0011]

請求項2記載の発明に係るエレクトロクロミックミラーは、請求項1記載のエレクトロクロミックミラーにおいて、前記基板の前記導電部は、前記基板に形成された導電性を有する電極膜とされる、ことを特徴としている。

[0012]

請求項3記載の発明に係るエレクトロクロミックミラーは、請求項1記載又は 請求項2記載のエレクトロクロミックミラーにおいて、前記透明基板の前記エレ クトロクロミック膜の材料は、三酸化タングステン及び三酸化モリブデンのうち 少なくとも一方を含んで構成される、ことを特徴としている。

[0013]

請求項4記載の発明に係るエレクトロクロミックミラーは、請求項1乃至請求項3の何れか1項記載のエレクトロクロミックミラーにおいて、前記透明基板の前記導電性光反射膜の材料は、白金族に属する金属、及び白金族に属する金属と銀との合金の中から選ばれる、ことを特徴としている。

[0014]

請求項5記載の発明に係るエレクトロクロミックミラーは、請求項1乃至請求項4の何れか1項記載のエレクトロクロミックミラーにおいて、前記電解液は、前記電解液と反応しないポリマーもしくは無機物を含有してゲル状とされる、ことを特徴としている。

[0015]

本発明に係るエレクトロクロミックミラーでは、透明基板に形成された導電性 光反射膜と、基板の導電部との間に電解液が封入されている。この電解液には、 少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とが含 まれている。

[0016]

ここで、例えば、車両に搭載された電源装置 (バッテリーなど) により、透明 基板の導電性光反射膜に負の電圧を印加すると共に、基板の導電部に正の電圧を 印加すると、電解液に含まれる水素イオンが、導電性光反射膜側へ移動して、水素原子として導電性光反射膜内を通過し、エレクトロクロミック膜側へ移動する。このため、エレクトロクロミック膜では以下の還元反応が起きる、

[0017]

【化1】

なお、 H^+ は水素イオン、MOはエレクトロクロミック膜の材料、 e^- は電子である。このエレクトロクロミック膜の材料(MO)としては、三酸化タングステン(WO_3)及び三酸化モリブデン(MoO_3)、並びにこれらのうち少なくとも一方を含む混合物が最も好ましい材料である。

[0018]

一方、上述した如く、電解液には中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料が含まれており、エレクトロクロミック膜の上述した還元反応が保証される構成である。

[0019]

すなわち、電解液に酸化可能な中性分子が含まれる場合には、この中性分子を Aとすると、電解液内において正の電圧が印加される基板の導電部近傍では、以 下の酸化反応が起きる、

[0020]

【化2】

 $A-e^- \implies A^+$

(2)

また、電解液に酸化可能な負のイオンが含まれる場合には、この負のイオンを Bとすると、電解液内において正の電圧が印加される基板の導電部近傍では、以 下の酸化反応が起きる、

[0021]

【化3】

B-e ⇒ B

(3)

したがって、電解液に酸化可能な中性分子が含まれる場合における、全体の反応としては、

[0022]

【化4】

また、電解液に酸化可能な負のイオンが含まれる場合における、全体の反応としては、

[0023]

【化5】

xH⁺+WO₃+xB⁻→ HxWO₃+xB (5) 消色 着色

となり、エレクトロクロミック膜が還元着色する。(なお、前記(1)式と(2)式の整合が図られるためには、電解液中に負イオンが含まれている。また、電解液中の反応により電解液は着色しなくてもよい。)

したがって、透明基板の表面側(エレクトロクロミック膜および導電性光反射膜が形成された面とは反対側)から透明基板内に入射して導電性光反射膜で反射される光は、着色したエレクトロクロミック膜を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラーの反射率が変化し、防眩効果を奏する。

[0024]

しかも、本エレクトロクロミックミラーにおいては、透明基板にエレクトロクロミック膜と導電性光反射膜との2層の膜のみが形成されたシンプルな構成であり、これら各膜の膜質や膜厚などが性能に影響しにくい構成である。したがって、製造が容易で低コストになる。

[0025]

また、透明基板に入射した光が、この透明基板の裏面に形成された導電性光反射膜で反射される構成であるため、二重像の発生も防止される。

[0026]

さらに、電解液として、一般的に酸やアルカリ等の反応性の強い液体を使う場合があるが、三酸化タングステン等のエレクトロクロミック膜に使われる材料は、酸やアルカリに少しずつ溶けることがある。このような場合においても、本エレクトロクロミックミラーでは、エレクトロクロミック膜は、導電性光反射膜の内側に形成されており、導電性光反射膜により保護されるため、広い範囲で電解液を選択することが可能となる。

[0027]

このように、本発明に係るエレクトロクロミックミラーでは、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能である。

[0028]

なお、透明基板の導電性光反射膜としては、水素原子が透過しなければばらないので、白金、ロジウム、パラジウムなどの白金族の貴金属、もしくは、それらを含む合金(例えば、銀と白金族元素の合金など)が望ましい。特に、白金族の貴金属は、その触媒作用により水素分子を原子の状態に分解保持するので水素を透過しやすい。また、白金族の貴金属は、電圧を解除したときに、エレクトロクロミック膜内の水素を吸収し、電解液に戻す作用もある。



また、本エレクトロクロミックミラーの基板としては、導電性を有する金属板などを適用することもできるが、透明基板と熱膨張率が近いものが好ましい。このため、透明基板と同種類の材料(例えば、ガラスや合成樹脂など)で形成された基板の板面に、金属膜や透明導電膜などの導電性を有する薄膜を形成して、これを導電部(電極膜)とする構成が好ましい。

[0030]

【発明の実施の形態】

(第1の実施の形態)

図1には、本発明の第1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10の構成が断面図により示されている。

[0031]

エレクトロクロミックミラー10は、透明基板とされるガラス基板12を備えている。このガラス基板12の裏面(図1では、下側の面)には、還元着色するエレクトロクロミック膜14が真空蒸着等の手段によって薄膜状に形成されている。このエレクトロクロミック膜14の材料は、本第1実施の形態では、三酸化タングステン(WO3)とされる。

[0032]

また、ガラス基板12の裏面には、このエレクトロクロミック膜14の上から、水素イオンを透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜16が、真空蒸着等の手段によって薄膜状に重ねて形成されている。この導電性光反射膜16の材料は、本第1の実施の形態では、パラジウムとされる。

[0033]

なお、ガラス基板12の幅方向両端部(図1では、左右方向両端部)においては、エレクトロクロミック膜14は形成されておらず、導電性光反射膜16がガラス基板12に直接密着されている。

[0034]

ガラス基板12の裏面側には、基板17が近接して設けられている。基板17 は、ガラス基板18と、該ガラス基板18の一方の面に真空蒸着等の手段によっ て薄膜状に形成された導電部としての電極膜22とで構成されており、電極膜22側の面が導電性光反射膜16に対向する状態で、電極膜22側の端縁部がシール剤20によって導電性光反射膜16に張り付けられている。この電極膜22の材料は、本第1の実施の形態では、クロム等の金属とされる。

[0035]

そして、ガラス基板 12の 導電性光反射膜 16 と基板 17 の電極膜 22 との間には、シール剤 20 によって密閉された空間が形成されており、この空間には、電解液 24 が封入されている。電解液 24 は、本第 1 の実施の形態では、炭酸プロピレンを溶媒としており、水素イオン剤としての硫酸(H_2 SO_4)、および酸化剤としての中性物質であるフェロセン(Fe (C_5H_5) 2)を含有している。

[0036]

また、ガラス基板12の導電性光反射膜16と基板17の電極膜22には、電源装置26が配線28を介して接続されている。電源装置26は、直流電源30とスイッチ32を有しており、スイッチ32が「ON」にされた状態では、直流電源30のマイナス極が導電性光反射膜16に接続され、直流電源30のプラス極が電極膜22に接続される構成である。なお、導電性光反射膜16と電極膜22とは、図示しない回路を介して短絡することができる構成である。

[0037]

次に、本実施の形態の作用について説明する。

[0038]

上記構成のエレクトロクロミックミラー10では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作されると、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加され、電極膜22に正の電圧が印加される。このため、電解液24に含まれる水素イオンが、導電性光反射膜16側へ移動して、水素原子として導電性光反射膜16内を通過し、エレクトロクロミック膜14へ移動する。これにより、エレクトロクロミック膜14では、以下の還元反応が起きる。

[0039]

【化6】

なお、H+は水素イオン、e⁻は電子である。

[0040]

このとき、電解液24内における電極膜22の近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0041]

【化7】

$$Fe(C_5H_5)_2-e^{-} = [Fe(C_5H_5)_2]^+$$
 (7)

したがって、全体としての反応は、

[0042]

【化8】

となり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO3)が着色する。これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射膜16で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー10の反射率が変化し、防眩効果を奏する。

[0043]

一方、電源装置26のスイッチ32が「OFF」に操作されて導電性光反射膜16と電極膜22に印加されていた電圧が解除されると共に、図示しない回路を介して導電性光反射膜16と電極膜22を短絡すると、エレクトロクロミック膜16と反応していた水素イオンが、電解液24中に戻り、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO3)が消色する。



[0044]

ここで、本エレクトロクロミックミラー10においては、ガラス基板12に、エレクトロミック膜14と導電性光反射膜16の2層の膜のみが形成されたシンプルな構成であり、しかも、このエレクトロクロミック膜14と導電性光反射膜16の膜厚や膜質などが性能に影響しにくい構成である。したがって、製造が容易で低コストとなる。

[0045]

また、ガラス基板12に表面側から入射した光が、このガラス基板12の裏面に形成された導電性光反射膜16で反射される構成であるため、二重像の発生も防止される。

[0046]

このように、上記構成のエレクトロクロミックミラー10では、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能である。

[0047]

なお、本第1の実施の形態においては、電解液24に含まれる水素イオン剤として硫酸を使用する構成としたが、これに限らず、電解液24に含まれる水素イオン剤としては、一般的な酸が使用可能であり、塩酸、燐酸、酢酸、シュウ酸、 蟻酸、過塩素酸などがある。

[0048]

また、本第1の実施の形態において、電解液24に含まれる中性分子(中性物質)として使用したフェロセン(Fe(C $_5$ H $_5$) $_2$)は鉄を含む化合物であるが、これに限らず、電解液24に含まれる中性分子(中性物質)としては、一般的にメタロセンと呼ばれる化合物を使用することができる。

[0049]

(第2の実施の形態)

次に本発明の第2の実施の形態について説明する。なお、前記第1の実施の形態と基本的に同一の構成・作用については前記第1の実施の形態と同符号を付してその説明を省略する。

[0050]

ページ: 12/

図1に示す如く、本第2の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー50は、前記第1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10と基本的に同一の構成であり、電解液のみが異なる構成である。エレクトロクロミックミラー50の電解液52は、溶媒に炭酸プロピレンを使用し、電解質としてフェロシアン酸(H_4 [Fe (CN) 6])を使用した構成である。

[0051]

このエレクトロクロミックミラー50では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作されて、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加され、電極膜22に正の電圧が印加されると、エレクトロクロミック膜14では、前記第1の実施の形態における(6)式と同様の還元反応が起きる。

[0052]

一方、電解液52内における電極膜22の近傍では、以下の酸化反応が起きる

[0053]

【化9】

0

 $[Fe(CN)_6]^{4-}e^{-} \Longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$ (9)

したがって、全体としての反応は、

[0054]

【化10】

となり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO3)が着色する。これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射膜16で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー50の反射率が変化し、防眩効果を奏する。

[0055]

(第3の実施の形態)

次に本発明の第3の実施の形態について説明する。なお、前記第1の実施の形態と基本的に同一の構成・作用については前記第1の実施の形態と同符号を付してその説明を省略する。

[0056]

図1に示す如く、本第3の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー60は、前記第1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10と基本的に同一の構成であり、電解液のみが異なる構成である。エレクトロクロミックミラー60の電解液62は、溶媒に水を使用し、電解質としてフェロシアン化カリウム(K4[Fe(CN)6])を使用した構成である。この場合には、電解液62に含まれる水素イオンとして、水の水素イオンを使うことになる。

[0057]

このエレクトロクロミックミラー60では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作され、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加されると共に、電極膜22に正の電圧が印加されると、エレクトロクロミック膜14では、前記第1の実施の形態における(6)式と同様の還元反応が起き、電解液62内における電極膜22の近傍では、前記第2の実施の形態における(9)式と同様の酸化反応が起きる。

[0058]

したがって、全体としての反応は、

[0059]

【化11】

となり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン (WO3) が着色する。(なお、(11) 式に記載されていない、カリウムイオン (K+) と水酸基イオン (OH-) は変化しない。)。

[0060]

これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射膜16で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー60の反射率が変化し、防眩効果を奏する。

[0061]

なお、前記第1乃至第3の実施の形態において、電解液24,52,62にアクリル樹脂を混入することで、電解液24,52,62をゲル化させる構成とすれば、エレクトロクロミックミラー10,50,60の破損時に液漏れを防ぐことができる。

[0062]

また、前記第1乃至第3の実施の形態において、電解液24,52,62にシリカを混入させることで、電解液24,52,62をゲル化させる構成とすれば、エレクトロクロミックミラー10,50,60の破損時に液漏れを防ぐことができる。

[0063]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のエレクトロクロミックミラーによれば、製造が 容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1乃至第3の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラーの構成 を示す断面図である。

【図2】

従来のエレクトロクロミックミラーの構成を示す断面図である。

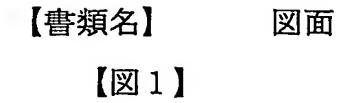
【図3】

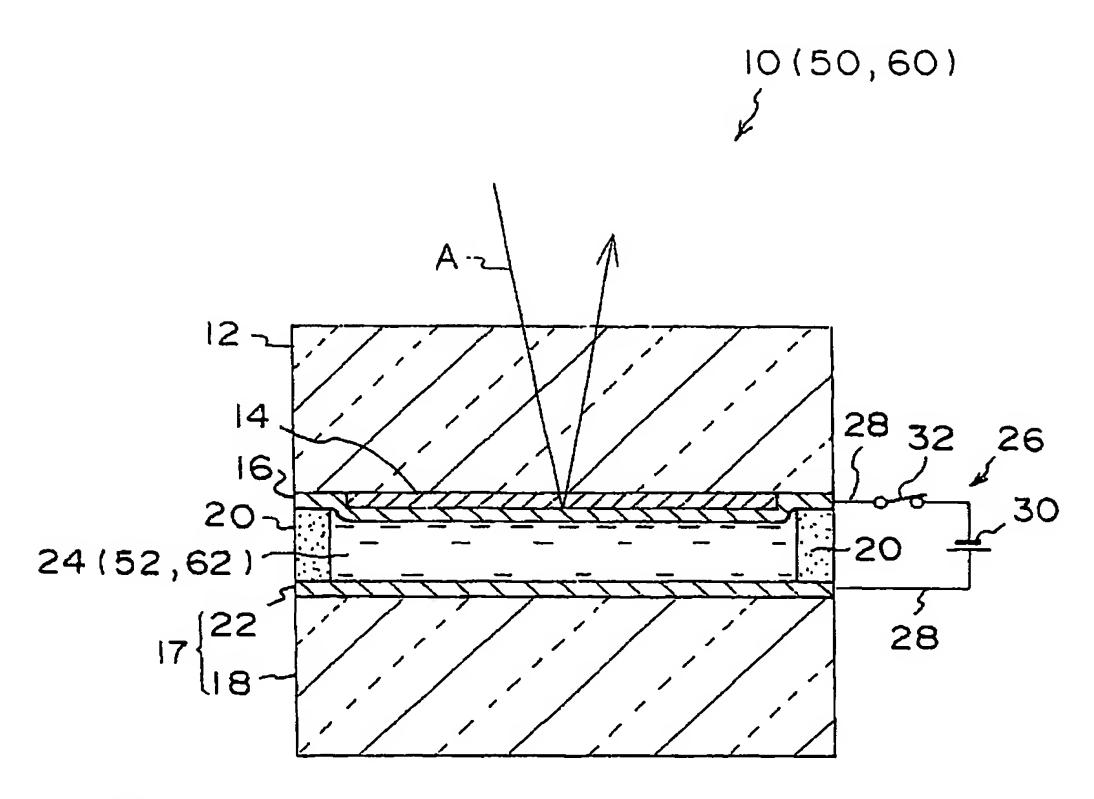
従来のエレクトロクロミックミラーの構成を示す断面図である。

【符号の説明】

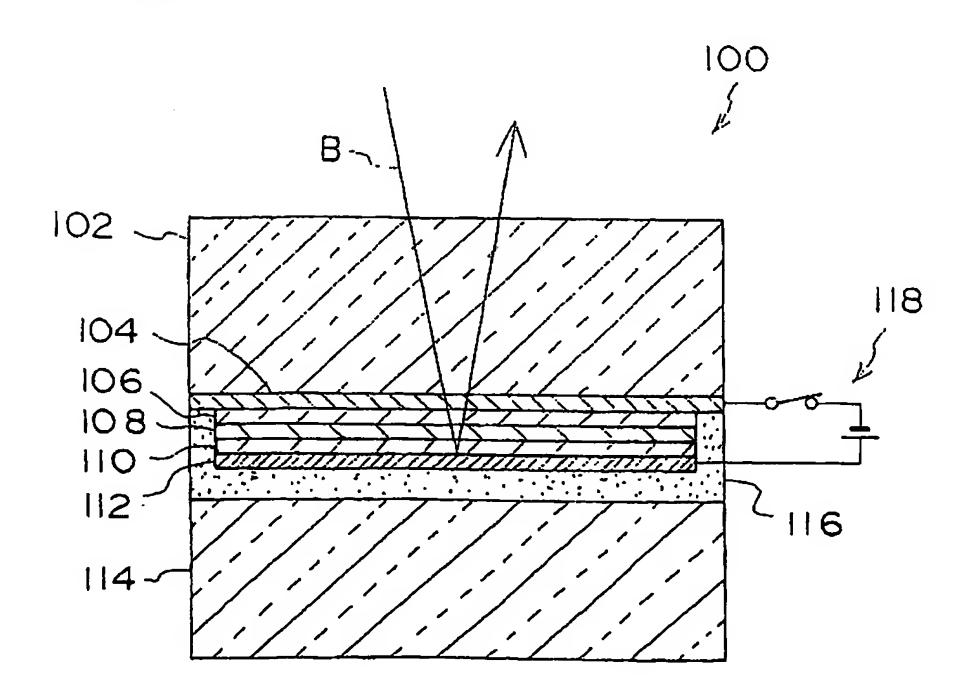
- 10 エレクトロクロミックミラー
- 12 ガラス基板(透明基板)

- 14 エレクトロクロミック膜
- 16 導電性光反射膜
- 17 基板
- 18 ガラス基板 (基板)
- 2 2 電極膜 (基板)
- 2 4 電解液
- 26 電源装置
- 50 エレクトロクロミックミラー
- 5 2 電解液
- 60 エレクトロクロミックミラー
- 6 2 電解液



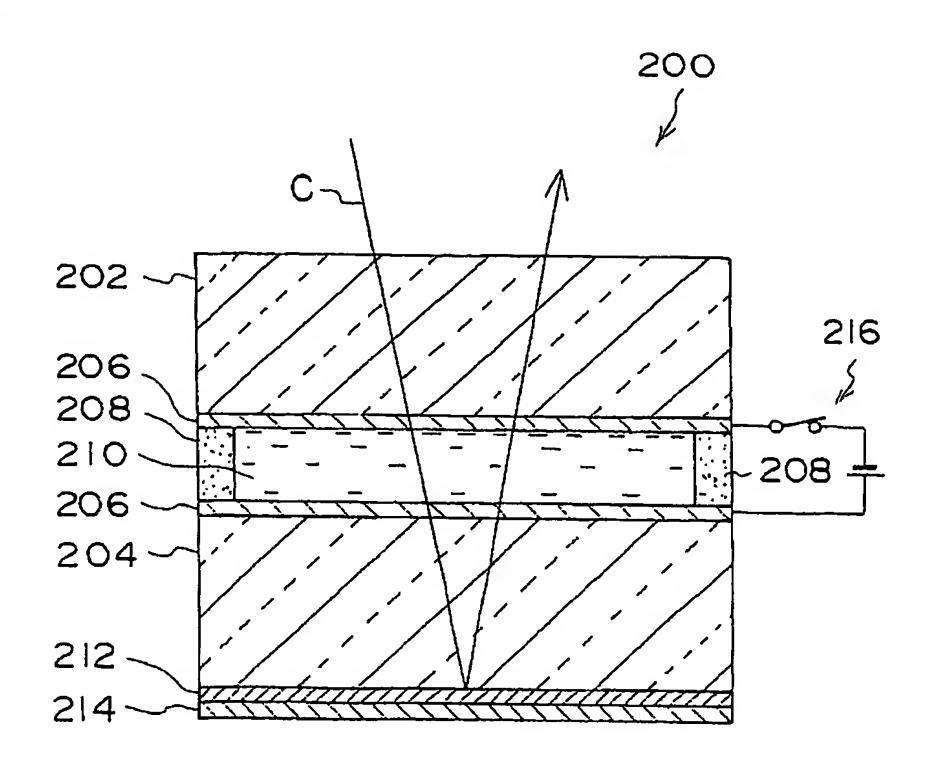


【図2】





【図3】





【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がない、シンプルで高性能なエレクトロクロミックミラーを得る。

【解決手段】 エレクトロクロミックミラー10では、ガラス基板12に、エレクトロミック膜14と導電性光反射膜16の2層の膜のみが形成されたシンプルな構成であり、しかも、このエレクトロクロミック膜14と導電性光反射膜16の膜厚や膜質などが性能に影響しにくい構成である。したがって、製造が容易で低コストとなる。また、ガラス基板12に表面側から入射した光が、このガラス基板12の裏面に形成された導電性光反射膜16で反射される構成であるため、二重像の発生も防止される。

【選択図】 図1



特願2003-173100

出願人履歴情報

識別番号

[000003551]

1. 変更年月日 [変更理由]

1998年 6月12日

足 性 田 」 住 所 住所変更

氏 名

愛知県丹羽郡大口町豊田三丁目260番地株式会社東海理化電機製作所